



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09007638 A

(43) Date of publication of application: 10.01.97

(51) Int. Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21) Application number: 07156547

(22) Date of filing: 22.06.95

(71) Applicant: SEIKO INSTR INC

(72) Inventor:  
TAWARA KENSUKE  
IWASAKI FUMIHARU  
YAHAGI SEIJI  
SAKATA AKIHITO  
SAKAI TSUGIO  
ISHIKAWA HIDEKI  
TAKASUGI SHINICHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

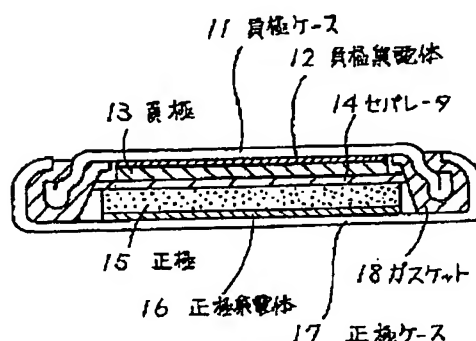
(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a reliable secondary battery which is excellent in large current charge and discharge characteristic with high voltage and high energy density, has high charge and discharge efficiency, and is free from the generation of a failure such as internal short-circuit due to dendrite generation, and stable with a long cycle life.

**CONSTITUTION:** In a nonaqueous electrolytic secondary battery consisting of at least a negative electrode 13, a positive electrode 15 and a lithium ion conductive nonaqueous electrolyte, a lithium-contained silicon oxide having a composition formula represented by  $\text{Li}_x\text{SiO}_y$  and regulated so that lithium content  $x$  and oxygen content  $y$  are  $1.52x24$  and  $0 < y, 2$ , respectively, is used as negative electrode active material. More preferably, a positive electrode having, as positive electrode active material, a transition metal oxide selected from Co, Ni, Mn, Fe, V, W, Nb and Ti, particularly, a lithium-contained transition metal oxide is combined with the above negative electrode. Thus, the potential of the negative electrode active material is low and base, the charge and discharge capacity in the

base potential area of 0-1V to metal lithium is increased, and the polarization (internal resistance) in charge and discharge is minimized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-7638

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
				D
4/04			4/04	A
4/58			4/58	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-156547

(22) 出願日 平成7年(1995) 6月22日

(71) 出願人 000002325

セイコー電子工業株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 田原 謙介

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(72) 発明者 岩崎 文晴

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(72) 発明者 矢作 誠治

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 林 敬之助

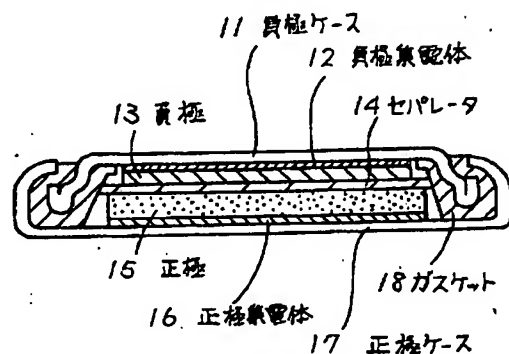
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【構成】 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において、負極活物質として組成式が  $\text{Li}_x \text{SiO}_y$  で示され、リチウム含有量  $x$  と酸素量  $y$  がそれぞれ  $1.5 \leq x \leq 4$ 、及び  $0 < y < 2$  となる様に規制されたリチウム含有ケイ素酸化物を用いる。又、より好ましくは、正極活物質として  $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Nb}$  及び  $\text{Ti}$  等から選ばれた遷移金属酸化物、特にリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と前記の負極とを組み合わせる。

【効果】 負極活物質の電位が低く卑であり、金属リチウムに対して  $0 \sim 1 \text{ V}$  の卑な電位領域に於ける充放電容量が大きく、しかも充放電時の分極（内部抵抗）が小さいため、高電圧高エネルギー密度で且つ大電流充放電特性に優れると共に、充放電効率が高く、デンドライト生成による内部短絡等の不良の発生が無く、安定でサイクル寿命が長く、信頼性の高い二次電池が得られる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において、負極活物質として組成式  $\text{Li}_x \text{SiO}_y$  で表され、リチウム含有量  $x$  と酸素量  $y$  がそれぞれ  $1.5 \leq x \leq 4$ 、 $0 < y < 2$  であるリチウム含有ケイ素酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 リチウム含有量  $x$  が  $2 \leq x \leq 4$  であるリチウム含有ケイ素酸化物  $\text{Li}_x \text{SiO}_y$  を活物質とする負極と、電池組立前にはリチウムを含有せず、電池製造後もしくは電池製造工程内での放電によってリチウムを含有するようになる遷移金属酸化物を活物質として用いた正極とを有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 リチウム含有量  $x$  が  $1.5 \leq x \leq 3.9$  であるリチウム含有ケイ素酸化物  $\text{Li}_x \text{SiO}_y$  を活物質とする負極と、リチウムを含有する遷移金属酸化物を活物質として用いた正極とを有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 正極活物質として、組成式が  $\text{Li}_a \text{TbLc Od}$  で示され、 $\text{T}$  は  $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Nb}$  及び  $\text{Ti}$  の中から選ばれた一種以上の遷移金属元素、 $\text{L}$  は  $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$  及び  $\text{Cu}$  の中から選ばれた一種以上の元素であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  はそれぞれ  $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.8 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $0 \leq c$ 、 $1.7 \leq d \leq 2.5$  である複合酸化物を用いたことを特徴とする請求項1及び3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 正極活物質として  $300 \sim 450^\circ \text{C}$  の温度で熱処理した二酸化マンガンを用いたことを特徴とする請求項1及び2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 二酸化マンガン正極活物質とし、少なくとも放電によって該二酸化マンガンがリチウムを吸蔵しリチウム含有マンガン酸化物を生成し、充電に依って該リチウム含有マンガン酸化物がリチウムを放出する二次電池であって、該リチウム含有マンガン酸化物のマンガン1モル当たりのリチウム含有量  $x$  が充電及び放電のいずれの状態においても  $0 \leq x \leq 1$  となる様に、正極及び負極のリチウム含有量を規制したことを特徴とする請求項1、2、及び5に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 正極活物質として、組成式が  $\text{Li}_x \text{MnO}_y$  (但し、 $0 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 3$ ) で表されるリチウム含有マンガン酸化物を用いたことを特徴とする請求項1及び3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 リチウム含有量  $x$  が充電及び放電のいずれの状態においても  $0.05 \leq x \leq 3$  となる様に、正極及び負極のリチウム含有量を規制したことを特徴とする請求項7に記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 正極活物質として、リチウムとマンガンのそれぞれの単体、酸化物、水酸化物又は塩等の一種以上の混合物又は共沈化合物もしくは混合物を  $300 \sim 1$

2

$100^\circ \text{C}$  の温度で加熱処理して得られる生成物を用いたことを特徴とする請求項1、3、7及び8に記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 正極活物質として、リチウムの酸化物、水酸化物又は塩等の一種以上と二酸化マンガンとの混合物又は共沈化合物もしくは混合物を  $300 \sim 450^\circ \text{C}$  の温度で加熱処理して得られる生成物を用いたことを特徴とする請求項9に記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で、ケイ素の酸化物  $\text{SiO}_y$  (但し、 $0 < y < 2$ ) とリチウムもしくはリチウムを含有する物質とを、該  $\text{SiO}_y$  中のケイ素に対するリチウムのモル比  $\text{Li}/\text{Si}$  が  $1.5 \sim 4.0$  の範囲で電気化学的に反応させて得られる生成物を負極活物質とすることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を負極活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いる非水電解質二次電池に関するものであり、特に、高電圧、高エネルギー密度で且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命が長く、信頼性の高い新規な二次電池を提供する新規な負極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、電源としての電池に対し大電流出力を要求する機器が多様多様に出現し、経済性と機器の小型軽量化の観点から、高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。このため、高電圧かつ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池の研究開発が活発に行われ、一部実用化もされている。

【0003】 従来、この種の二次電池の正極活物質としては、充放電反応の形態に依り下記の3種のタイプのものが見い出されている。第1のタイプは、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$  等の金属カルコゲン化合物や、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$  等の金属酸化物等々の様に、結晶の層間や格子位置又は格子間隙間にリチウムイオン(カチオン)のみがインターカレーション、デインターカレーション反応等に依り出入りするタイプ。第2のタイプは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の導電性高分子の様な、主としてアニオンのみが安定にドーブ、脱ドーブ反応に依り出入りするタイプ。第3のタイプは、グラファイト層間化合物やポリアセン等の導電性高分子等々の様な、リチウムカチオンとアニオンが共に出入り可能なタイプ(インターカレーション、デインターカレーション又はドーブ、脱ドーブ等)である。

【0004】 一方、負極活物質としては、金属リチウム

を単独で用いた場合が電極電位が最も卑であるため、上記の様な正極活物質を用いた正極と組み合わせた電池としての出力電圧が最も高く、エネルギー密度も高く好ましい。しかし乍、充放電に伴いリチウム負極上にデンドライトや不働体化合物が生成し、充放電による劣化が大きく、サイクル寿命が短いという問題があった。この問題を解決するため、負極活物質として(1)リチウムとAl, Zn, Sn, Pb, Bi, Cd等の他金属との合金、(2)WO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiS<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>WO<sub>y</sub>等の無機化合物やグラファイト、有機物を焼成して得られる炭素質材料等々の結晶構造中もしくは非晶質構造中にリチウムイオンを吸蔵させた層間化合物あるいは挿入化合物、

(3)リチウムイオンをドーブしたポリアセンやポリアセチレン等の導電性高分子等々のリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いることが提案されている。

【0005】しかし乍、一般に、負極活物質として上記の様な金属リチウム以外のリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いて電池を構成した場合には、これらの負極活物質の電極電位が金属リチウムの電極電位より貴であるため、金属リチウムを単独で用いた場合より電池の作動電圧がかなり低下するという欠点がある。例えば、リチウムとAl, Zn, Pb, Sn, Bi, Cd等の合金を用いる場合には0.2~0.8V、炭素-リチウム層間化合物では0~1V、MoO<sub>2</sub>やWO<sub>2</sub>等のリチウムイオン挿入化合物では0.5~1.5V作動電圧が低下する。

【0006】又、リチウム以外の元素も負極構成要素となるため、体積当り及び重量当りの容量及びエネルギー密度が著しく低下する。更に、上記の(1)のリチウムと他金属との合金を用いた場合には、充放電時のリチウムの利用効率が低く、且つ充放電の繰り返しにより電極にクラックが発生し割れを生じる等のためサイクル寿命が短いという問題がある。(2)のリチウム層間化合物又は挿入化合物の場合には、過充放電により結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化があり、又電極電位が高い(貴な)ものが多い為、これを用いた電池の出力電圧が低いという欠点がある。(3)の導電性高分子の場合には、充放電容量、特に体積当りの充放電容量が小さいという問題がある。

【0007】このため、高電圧、高エネルギー密度で、且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い二次電池を得るためには、リチウムに対する電極電位が低く(卑な)、充放電時のリチウムイオンの吸蔵放出に依る結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化が無く、かつ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充放電容量のより大きい負極活物質が必要である。

【0008】先に、本発明者等は、組成式Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>(但し、0≤x、0<y<2)で示されるリチウムを含有するケイ素の酸化物が、非水電解質中においてリチ

ウム基準極(金属リチウム)に対し少なくとも0~3Vの電極電位の範囲で電気化学的に安定に繰り返しリチウムイオンを吸蔵放出することが出来、その様な充放電反応により、特に0~1Vの卑な電位領域に於て著しく高い充放電容量を有し、優れた負極活物質となる事を見出し特許を出願した(特願平4-265179、同5-35851、同5-162958等)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし乍、その後の研究により該リチウム含有ケイ素酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>を負極活物質とする非水電解質二次電池を充放電した場合に、内部短絡を生じ電池電圧が異常な変動をし正常な充放電が出来なくなる不良が発生することがあるということが分かった。又、内部抵抗に起因する大電流での充放電特性がまだまだ不十分であった。

【0010】これらの原因を調べる為、該酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>を有する作用極とリチウム金属から成る対極と非水電解質とから構成されたテストセルを充放電し、電気化学的にLi<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>中にリチウムイオンを吸蔵放出させ、作用極のリチウム含有量xと電位及び分極との関係を調べた。その結果、安定に繰り返し充放電できる容量、即ち該酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>中に電気化学的に吸蔵放出できるリチウムイオン量には制限があり、且つリチウム含有量xによってLi<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>電極の分極(内部抵抗)が著しく変化することが分かった。該酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>は、酸素量yによっても異なるが、x>4では分極が著しく大きくなり、実用的に大きな電流密度ではこれ以上リチウムイオンが吸蔵されにくく、該電極上や集電体上に析出しデンドライトを生成する。このデンドライトが甚だしい場合にはセパレータを貫通し対極に達し内部短絡を引き起こすことが分かった。又、充電後の放電においても、x<1.5ではやはり分極が大きく、電位も著しく高い(貴である)ことが分かった。即ち、リチウム含有ケイ素酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>は、酸素量yによっても異なるが、リチウム含有量xが1.5≤x≤4の範囲で充放電時の分極(内部抵抗)が小さく、電位が卑であり、負極としての充放電特性が優れている。特に、2≤x≤3.9において電位が卑であり、分極が小さく、且つ繰り返し充放電の効率(可逆性)が高く、これを負極活物質として用いた電池の出力電圧が高く且つ内部抵抗が小さく特に充放電特性が優れている事を見出し、本発明に至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の様な知見に基づいて成されたものであり、この種の電池の負極活物質として、組成式Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>で表され、リチウム含有量xと酸素量yがそれぞれ1.5≤x≤4、0<y<2であるリチウム含有ケイ素酸化物から成るリチウムイオン吸蔵放出可能物質を用いる。即ち、その結晶構造中または非晶質構造内にリチウムを含有し、非水電解

質中で電気化学反応によりリチウムイオンを吸蔵及び放出可能なケイ素の酸化物であって、ケイ素原子数に対するリチウム原子数の比である $x$ が1.5以上且つ4.0以下であり、且つケイ素原子数に対する酸素原子数の比である $y$ が0より大きく且つ2より小さい組成を有する複合酸化物を用いる。この複合酸化物中でのリチウムの状態は主としてイオンであることが好ましいが必ずしも限定はされない。

【0012】本発明電池の負極活物質として用いられる該リチウム含有ケイ素酸化物 $Li_xSiO_y$ （但し、 $1.5 \leq x \leq 4$ 、 $0 < y < 2$ ）の好ましい製造方法としては、下記の2種類の方法が上げられるが、これらに限定はされない。第一の方法は、ケイ素とリチウムの各々の単体又はそれらの化合物を所定のモル比で混合し又は混合しながら、不活性雰囲気中や真空中等の非酸化性雰囲気中又はケイ素とリチウムが所定の酸化数と成るように酸素量を制御した雰囲気中で熱処理してケイ素とリチウムの複合酸化物とする方法である。出発原料となるケイ素及びリチウムのそれぞれの化合物としては、各々の酸化物、水酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩等の塩あるいは有機化合物等々の様な、各々を非酸化性雰囲気中で熱処理することにより各々の酸化物を生成する化合物が好ましい。これらの出発原料の混合方法としては、各原料の粉末を直接乾式混合する方法の他、これらの原料を水、アルコールやその他の溶媒に溶解もしくは分散し、溶液中で均一に混合又は反応させた後、乾燥する方法、これらの原料を加熱や電磁波、光等によりアトマイズ又はイオン化し、同時にもしくは交互に蒸着又は析出させる方法等々の種々の方法が可能である。この様にして原料を混合した後、又は混合しながら行う熱処理の温度は、出発原料や熱処理雰囲気によっても異なるが、 $400^\circ\text{C}$ 以上で合成が可能であり、好ましくは $600^\circ\text{C}$ 以上の温度がよい。一方、不活性雰囲気中や真空中等では $800^\circ\text{C}$ 以上の温度でケイ素と4価のケイ素酸化物に不均化反応する場合があるため、そのような場合には $600 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度が好ましい。

【0013】これらの出発原料の組合せの中で、リチウムの供給原料として酸化リチウム $Li_2O$ 、水酸化リチウム $LiOH$ 、 $Li_2CO_3$ 又は $LiNO_3$ 等の塩やそれらの水和物等々の様な熱処理により酸化リチウムを生成するリチウム化合物を用い、ケイ素の供給源としてケイ素単体もしくはケイ素の低級酸化物 $SiO_y$ （但し、 $0 < y < 2$ ）を用いる場合には、それらの混合物を不活性雰囲気中または真空中等の様な酸素を断った雰囲気中で熱処理することによって合成することが出来、熱処理雰囲気中の酸素量もしくは酸素分圧等の制御がし易く製造が容易であり特に好ましい。

【0014】又、出発原料にケイ素の化合物として水素を有する各種のケイ酸を用いた場合やリチウム化合物として水酸化リチウム等を用いた場合には、加熱処理によ

り水素が完全には脱離せず、熱処理後の生成物中に一部残り、リチウムと水素が共存することも可能であり、本発明に含まれる。更に、リチウムもしくはその化合物及びケイ素もしくはその化合物と共に、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等の他のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属及び／又は鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、バナジウム、チタン、ニオブ、タングステン、モリブデン、銅、亜鉛、スズ、鉛、アルミニウム、インジウム、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、炭素、ホウ素、窒素、リン等々のその他の金属または非金属元素の単体もしくはそれらの化合物等をも加えて混合し加熱処理することにより、これらのリチウム以外の金属もしくは非金属をリチウム及びケイ素と共存させることもでき、これらの場合も本発明に含まれる。

【0015】この様にして得られたリチウム含有ケイ素酸化物は、これをそのままもしくは必要により粉碎整粒や造粒等の加工を施した後に負極活物質として用いることが出来る。又、下記の第二の方法と同様に、このリチウム含有ケイ素酸化物とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、このリチウム含有ケイ素酸化物に更にリチウムイオンを吸蔵させるか、又は逆にこの複合酸化物からリチウムイオンを放出させることにより、リチウム含有量を増加又は減少させたものを負極活物質として用いても良い。

【0016】第二の方法は、予め、リチウムを含有しないケイ素の低級酸化物 $SiO_y$ （但し、 $2 > y > 0$ ）を合成し、得られたケイ素の低級酸化物 $SiO_y$ とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、該ケイ素の低級酸化物 $SiO_y$ にリチウムイオンを吸蔵させて、リチウムを含有するケイ素の低級酸化物 $Li_xSiO_y$ を得る方法である。この様なケイ素の低級酸化物 $SiO_y$ としては、 $SiO_{1.5}$ （ $Si_2O_3$ ）、 $SiO_{1.33}$ （ $Si_3O_4$ ）、 $SiO$ 及び $SiO_{0.5}$ （ $Si_2O$ ）等々の化学量論組成のもの、 $y$ が0より大きく2未満の任意の組成のものでよい。又、これらのケイ素の低級酸化物 $SiO_y$ は、下記のような種々の公知の方法に依り製造することが出来る。即ち、

(1) 二酸化ケイ素 $SiO_2$ とケイ素 $Si$ とを所定のモル比で混合し非酸化性雰囲気中又は真空中で加熱する方法、(2) 二酸化ケイ素 $SiO_2$ を水素 $H_2$ 等の還元性ガス中で加熱して所定量還元する方法、(3) 二酸化ケイ素 $SiO_2$ を所定量の炭素 $C$ や金属等と混合し、加熱して所定量還元する方法、(4) ケイ素 $Si$ を酸素ガス又は酸化物と加熱して所定量酸化する方法、(5) シラン $SiH_4$ 等のケイ素化合物ガスと酸素 $O_2$ の混合ガスを加熱反応又はプラズマ分解反応させるCVD法又はプラズマCVD法等々である。

【0017】又、該ケイ素の低級酸化物 $SiO_y$ には、ケイ素と共に、水素やナトリウム、カリウム、ルビジウム



ム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属及び／又は鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、バナジウム、チタン、ニオブ、タングステン、モリブデン、銅、亜鉛、スズ、鉛、アルミニウム、インジウム、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、炭素、ホウ素、窒素、リン等々のその他の金属または非金属元素を含有させることもでき、これらの場合も本発明に含まれる。

【0018】一方、電気化学的反応に用いる為のリチウムを含有する物質としては、例えば、前述の「従来の技術」の項で上げた正極活物質又は負極活物質等に用いられる様なリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を用いることが出来る。このケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ への電気化学的反応に依るリチウムイオンの吸蔵は、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で行うことが出来、具体的には次の様にして行うことが出来る。

【0019】即ち、(1) 該ケイ素の低級酸化物又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形したものを一方の電極（作用極）とし、金属リチウム又はリチウムを含有する物質をもう一方の電極（対極）としてリチウムイオン導電性の非水電解質に接して両電極を対向させて電気化学セルを構成し、作用極がカソード反応をする方向に適当な電流で通電し電気化学的にリチウムイオンを該ケイ素の低級酸化物に吸蔵させる。得られた該作用極をそのまま負極として又は負極を構成する負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する。

【0020】(2) 該ケイ素の低級酸化物又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形し、これにリチウムもしくはリチウムの合金等を圧着してもしくは接触させて積層電極としたものを負極として非水電解質二次電池に組み込む。電池内でこの積層電極が電解質に触れることにより一種の局部電池を形成し、自己放電し電気化学的にリチウムが該ケイ素の低級酸化物に吸蔵される方法。

【0021】(3) 該ケイ素の低級酸化物を負極活物質とし、リチウムを含有しリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を構成する。電池として使用時に充電を行うことにより正極から放出されたりリチウムイオンが該ケイ素の低級酸化物に吸蔵される方法。

【0022】この様にして得られるリチウム含有ケイ素酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ を負極活物質として用いる。一方、正極活物質としては、前述の様に $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 等の金属カルコゲン化合物や、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 等の金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセン等の導電性高分

子、及びグラファイト層間化合物等々のリチウムイオン及び／又はアニオンを吸蔵放出可能な各種の物質を用いることが出来る。

【0023】特に、本発明のリチウム含有ケイ素酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ を活物質とする負極は、金属リチウムに対する電極電位が低く（卑）且つ1V以下の卑な領域の充放電容量が著しく大きいという利点を有している為、前述の金属酸化物や金属カルコゲン化合物等々の様な金属リチウムに対する電極電位が2V以上、より好ましくは $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ や $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 等々の様な3Vないし4V以上の高電位を有する（貴な）活物質を用いた正極と組み合わせることにより高電圧高エネルギー密度でかつ充放電特性の優れた二次電池が得られるので、より好ましい。

【0024】これらの正極活物質の中で、予め構造内にリチウムを含有していない $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等の様に電池組立前にはリチウムを含有せず、電池製造後もしくは製造工程内での放電によってリチウムを含有する様になる遷移金属酸化物を正極に用いる場合には、負極活物質としてリチウム含有量 $x$ が $2 \leq x \leq 4$ であるリチウム含有ケイ素酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ を用いることにより、繰り返し充放電可能な容量がより大きく、内部抵抗がより小さく、且つサイクル劣化のより小さい非水電解質二次電池が得られるので特に好ましい。一方、 $\text{MnO}_2$ や $\text{V}_2\text{O}_5$ 等を正極活物質として用いる場合には、これらの遷移金属酸化物に含有されるリチウム量がMn又はVの1モル当たり1モルを越えると結晶構造の転移・崩壊や不可逆物質の生成等に依る充放電性能の劣化がある為、Mn又はVの1モル当たりのリチウム含有量 $x$ が充電及び放電のいずれの状態においても $0 \leq x \leq 1$ となる様に、正極及び負極のリチウム含有量を規制することが好ましい。特に、 $0 \leq x \leq 0.8$ の場合に充放電の繰り返しによる劣化が小さいので、より好ましい。また、特に、 $\text{MnO}_2$ を $300 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度で熱処理し構造内の水分を十分除去して得られる $\beta$ 型もしくは $\gamma$ ・ $\beta$ 型の $\text{MnO}_2$ を正極活物質として用いた場合に充放電特性が優れているのでより好ましい。

【0025】又、本発明によるリチウム含有ケイ素酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ を活物質とする負極と共に、組成式が $\text{Li}_a\text{TbLcOd}$ で示され、但し、TはCo、Ni、Mn、Fe、V、W、Nb及びTiの中から選ばれた一種以上の遷移金属元素、LはB、Si、P、Mg、Zn及びCuの中から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、cはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.8 \leq b+c \leq 1.3$ 、 $0 \leq c$ 、 $1.7 \leq d \leq 2.5$ であり、予め構造内にリチウムを含有する遷移金属複合酸化物を活物質とする正極とを組み合わせることに依り、特に高エネルギー密度で充放電特性が優れるとともに過充電過放電に依る劣化が小さくサイクル寿命の長い二次電池が得

られるので特に好ましい。中でも、リチウム含有量 $x$ が $1.5 \leq x \leq 3.9$ であるリチウム含有ケイ素酸化物 $\text{Li}_x \text{SiO}_y$ を負極活物質として用いた場合に、充放電特性が特に優れ、サイクル寿命のより長い電池が得られるので更に好ましい。

【0026】本発明電池の正極活物質として用いられる該複合酸化物 $\text{Li}_a \text{Tb Lc Od}$ は次のようにして合成することが出来る。即ち、リチウム $\text{Li}$ 、遷移金属 $\text{T}$ 及び元素 $\text{L}$ の各単体または各々の酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩などの塩を所定比で混合し、空気中または酸素を有する雰囲気中 $600^\circ\text{C}$ 以上の温度、好ましくは $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で加熱焼成することに依って得られる。 $\text{Li}$ 、 $\text{T}$ 及び $\text{L}$ 等の供給源としてそれらの酸化物、または、酸素を有する化合物を用いる場合には、不活性雰囲気中で加熱合成することも可能である。加熱時間は、通常4～50時間で十分であるが、合成反応を促進し、均一性を高めるため、焼成、冷却、粉碎混合のプロセスを数回繰り返すことが有効である。

【0027】組成式 $\text{Li}_a \text{Tb Lc Od}$ に於て、 $\text{Li}$ 量 $a$ は上記の加熱合成に於いては定比組成 $a=1$ が標準であるが、 $\pm 15\%$ 程度の不定比組成も可能であり、又、電気化学的なインターカレーション、デインターカレーション等により $0 < a \leq 1.15$ が可能である。遷移金属 $\text{T}$ としては、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 等が好ましく、特に $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ が充放電特性が優れており好ましい。 $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 及び $\text{Cu}$ から選ばれる $\text{L}$ の量 $c$ 、遷移金属 $\text{T}$ の量 $b$ 及び酸素量 $d$ としては、 $0 < c$ 、 $0.8 \leq b+c \leq 1.3$ 且つ $1.7 \leq d \leq 2.5$ において充放電時の分極（内部抵抗）が小さく、充放電特性が優れているので好ましい。一方、各サイクル毎の充放電容量は、 $\text{L}$ の量 $c$ が多過ぎると逆に低下し、 $0 < c \leq 0.5$ において最大となるため、この範囲が特に好ましい。

【0028】又、正極活物質として、上記の $\text{MnO}_2$ の代わりに、リチウムとマンガンのそれぞれの単体、酸化物、水酸化物又は炭酸塩や硝酸塩等の塩等々の一種以上の混合物又は共沈化合物もしくは混合物を $300 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理して得られる生成物を用いることにより、充放電の繰り返しによる放電容量の低下等の劣化がより小さく、充放電特性のより優れた二次電池が得られるので、より好ましい。

【0029】特に、リチウムの酸化物、水酸化物又は塩等の一種以上と二酸化マンガンとの混合物又は共沈化合物もしくは混合物を $300 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理して得られる生成物を用いた場合に、充放電特性が優れており、特に好ましい。又、上記のようにして得られるリチウム含有マンガン酸化物において、組成式 $\text{Li}_x \text{MnO}_y$ （但し、 $0 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 3$ ）で表されるリチウム含有マンガン酸化物を正極活物質とした場合に、より充放電特性が優れており、より好ましい。更

に、酸素量 $y$ によっても異なるが、電池の放電によって該マンガン酸化物のリチウム含有量 $x$ が3を越えると不可逆な低次酸化物を生成し劣化しやすいため、充電及び放電のいずれの状態においても $0 < x \leq 3$ の範囲となる様に、電池組立に際し予め電池内の負極と正極の量及びそれぞれのリチウム含有量を規制する事が好ましい。特に、 $0.05 \leq x \leq 2.8$ の場合に充放電の繰り返しによる劣化が小さいので、特に好ましい。

【0030】又、電解質としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルフオーメイト、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ジメチルフォルムアミド等の有機溶媒の単独又は混合溶媒に支持電解質として $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3 \text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{N}$ 等のリチウムイオン解離性塩を溶解した非水（有機）電解液、ポリエチレンオキシドやポリフォスファゼン架橋体等の高分子に前記リチウム塩を固溶させた高分子固体電解質あるいは $\text{Li}_3 \text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 等の無機固体電解質等々のリチウムイオン導電性の非水電解質であれば良い。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状アルキルカーボネートとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状アルキルカーボネートの混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 又は $\text{LiCF}_3 \text{SO}_3$ 等の塩を溶解した有機電解液を用いた場合に、充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い電池が得られるので、特に好ましい。

【0031】

【作用】本発明のリチウム含有量 $x$ 及び酸素量 $y$ がそれぞれ $1.5 \leq x \leq 4$ 、及び $0 < y < 2$ と成るように規制されたリチウム含有ケイ素酸化物 $\text{Li}_x \text{SiO}_y$ を活物質とする負極は、非水電解質中での充放電に伴う該酸化物 $\text{Li}_x \text{SiO}_y$ 中へのリチウムイオンの吸蔵放出が容易な為、分極が小さく大電流充放電特性が著しく改善される。又、充放電時に負極や集電体上へのリチウムデンドライトの析出や不可逆反応物質の生成等がない為、充放電の繰り返しの効率（可逆性）が高く、内部短絡等の不良が発生しない。、更に、電位が卑（金属リチウムに対し1V以下）であり、高電圧且つ高エネルギー密度の非水電解質二次電池が得られる。

【0032】特に、 $2 \leq x \leq 3.9$ において特に電位が卑であり、分極が小さく、且つ繰り返し充放電の効率（可逆性）が高い為、これを負極活物質として用いることにより、特に出力電圧が高く且つ内部抵抗が小さく、特に充放電特性が優れ、内部短絡等の不良発生の無い非水電解質二次電池が得られる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1) 図1は、本実施例に於て、本発明に依る非水電解質二次電池の負極活物質の充放電特性評価に用いたテストセルの一例を示す断面図である。

【0034】図において、1は対極端子を兼ねる対極ケースであり、外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工したものである。3は対極であり、所定厚みのリチウム箔を直径14mmに打ち抜いたものを、対極ケース1の内側に圧着したものである。7は外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の作用極ケースであり、作用極端子を兼ねている。5は後述の本発明に係わる活物質を用いて構成された作用極であり、6は炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる作用極集電体であり、作用極5と作用極ケース7とを接着し電気的に接続している。4はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセパレータであり、電解液が含浸されている。8はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、対極ケース1と作用極ケース7の間に介在し、対極と作用極との間の電気的絶縁性を保つと同時に、作用極ケース開口縁が内側に折り曲げられカシメられることに依って、電池内容物を密封、封止している。電解質はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム $\text{LiPF}_6$ を1モル/1溶解したものをを用いた。テストセルの大きさは、外径20mm、厚さ1.6mmであった。

【0035】作用極5は次の様にして作製した。市販の一酸化ケイ素( $\text{SiO}$ )を自動乳鉢により粒径 $44\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒したものを作用極の活物質として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリフッ化ビニリデン等をそれぞれ重量比45:45:10の割合で混合して作用極合剤とした。次に、この作用極合剤を $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径4.05mm厚さ0.3mmのペレットに加圧成形して作用極5を作製した。その後、この様にして得られた作用極5を炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる作用\*

$$R_i = (E_{on} - E_n) / I_c$$

$$\text{又は } (E_{on'} - E_n') / I_d \quad \dots (1)$$

尚、上記の様な充放電において導電剤として作用極中に混合したグラファイトはほとんどリチウムイオンのインターカレーション、デインターカレーション反応をせず、リチウムイオンの作用極中への吸蔵及び放出は実質的に全て $\text{Li}_x\text{SiO}$ によっていることを、作用極として $\text{SiO}$ を含まず $\text{SiO}$ の代わりに導電剤と同じグラファイトを用いた他は全て上記のテストセルと同様なセルにより予備実験で確認した。

【0038】図2及び3から明らかな様に、リチウム含有ケイ素酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ を活物質とする電極は $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の大電流密度で、リチウムに対し0~2Vの電位領域で充放電した場合、1回目の充電

\*極集電体6を用いて作用極ケース7に接着し一体化した後、 $100^\circ\text{C}$ で8時間減圧加熱乾燥したものをを用いて上述のテストセルを作製した。

【0036】この様にして作製したテストセルを0.07mAの定電流で、充電(電解液から作用極にリチウムイオンが吸蔵される電池反応をする電流方向)の終止電圧0V、放電(作用極から電解液中へリチウムイオンが放出される電流方向)の終止電圧2.0Vの条件で充放電サイクルを行ったときの1サイクル目の充放電特性を図2に、サイクル特性を図3に示した。又、下記の様な間欠充放電試験を行い、出発活物質 $\text{SiO}$ 中に電気化学的にリチウムイオンを吸蔵放出させたときの吸蔵されたリチウム量 $x$ 、即ち活物質 $\text{Li}_x\text{SiO}$ の $x$ と充放電電圧、開路電圧(電極電位)及び分極(内部抵抗)の関係を調べた。充電は、0.07mAの定電流で5.5時間又は電圧が0.005Vに達する何れか早い時間充電し、その終端電圧 $E_n$ を測定する。次に回路を開き電流0で48時間放置した後、その電極状態での開路電圧 $E_{on}$ (電極電位)を測定する。これを繰り返し、一回の充電時間が0.5時間以下になったら充電電流を0.015mAに下げて同様な充電-開放放置を繰り返す。充電時間が0.5時間以下になったら充電終了とする。次に放電は、0.07mAの定電流で5.5時間又は電圧が2.00Vに達する何れか早い時間放電し、その終端電圧 $E_n'$ を測定する。次に回路を開き電流0で48時間放置した後、その電極状態での開路電圧 $E_{on}'$ (電極電位)を測定する。これを繰り返し、一回の放電時間が0.5時間以下になったら放電電流を0.015mAに下げて同様な放電-開放放置を繰り返す。放電時間が0.5時間以下になったら放電終了とする。この様にして得られた $E_n$ 、 $E_{on}$ 、 $E_n'$ 、 $E_{on}'$ 及び充電電流 $I_c$ 又は放電電流 $I_d$ から内部抵抗 $R_i$ を下記の

(1)式で求めた。この様にして得られた活物質 $\text{Li}_x\text{SiO}$ の $x$ と充放電電圧、開路電圧(電極電位)及び分極(内部抵抗)の関係を図4及び5に示した。

【0037】

で $\text{SiO}_y$ 1モル当たり約4モルの $\text{Li}$ イオンが吸蔵され、 $x=4$ 迄充電されるが、1回目の放電で約2.4~2.5モルの $\text{Li}$ イオンが放出され1.5~1.6モルのリチウムイオンが放出されず残存し、 $x=1.5$ ~1.6迄放電される。その後数回の充放電により放出されない残存リチウムイオンが徐々に増加し、4~5サイクルで残存リチウムイオン約2モルと成り、以後安定に充放電することが分かる。又、図4及び5から $x=1.5$ ~4特に $x=2$ ~3.9において開路電圧と充電電圧及び放電電圧との差が小さく内部抵抗が小さいこと、更にこの範囲で特に電位が低い(卑)ことが分かる。即ち、リチウム含有ケイ素酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ を活物質



とする電極はリチウム含有量 $x$ が1.5~4.0特に2.0~3.9において分極が小さく充放電特性が優れ、且つ電位が卑であり負極として特に優れていることが分かる。

【0039】(実施例2)図6は、本発明に依る非水電解質二次電池の一例を示すコイン型電池の断面図である。図において、11は負極端子を兼ねる負極ケースであり、外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工したものである。13は、後述の本発明に依る負極活物質を用いて構成された負極であり、炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる負極集電体12により負極ケース11に接着されている。17は外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の正極ケースであり、正極端子を兼ねている。15は後述の本発明に依る正極活物質を用いて構成された正極であり、炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる正極集電体16により正極ケース17に接着されている。14はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセパレータであり、電解液が含浸されている。18はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、負極ケース11と正極ケース17の間に介在し、負極と正極との間の電気的絶縁性を保つと同時に、正極ケース開口縁が内側に折り曲げられカシメられることに依って、電池内容物を密封、封止している。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム $\text{LiPF}_6$ を1モル/l溶解したものをを用いた。電池の大きさは、外径20mm、厚さ1.6mmであった。

【0040】負極13は次の様にして作製した。市販の純度99.9%の一酸化ケイ素 $\text{SiO}$ を自動乳鉢に依り粒径44 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒したものを活物質とし、これに導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂及びフッ素樹脂等を重量比45:40:15の割合で混合して負極合剤とし、次にこの負極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm、厚さ0.14~0.20mmのペレットに加圧成形した。この負極ペレットを炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤(導電ペースト)から成る負極集電体12により負極ケース11に接着し、200℃で10時間減圧加熱乾燥した後、この負極ペレットの上に所定厚みのリチウムフ

【0041】正極15は次の様にして作製した。五酸化バナジウム $\text{V}_2\text{O}_5$ を自動乳鉢により粒径44 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒したものを活物質として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂及びフッ素樹脂等を重量比80:15:5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径16.2mm厚さ0.51~0.

57mmのペレットに加圧成形した後、100℃で10時間減圧加熱乾燥したものを正極とした。

【0042】本実施例では、負極に積層したリチウムと負極活物質中のSiのモル比 $\text{Li}/\text{Si}$ がそれぞれ3.6、4.0、4.26、4.5、及び5.2である5種類の電池A1~A5を作製した。この様にして作製された電池を、室温で1週間放置エージングした後、下記の充放電試験を行った。このエージングによって、負極のリチウム-負極ペレット積層電極は電池内で非水電解液に触れることにより一種の局部電池を形成し、積層されたりチウムフ

【0043】これらの電池を0.4~1.0mAの定電流で、充電の終止電圧3.5Vもしくは充電終止時間50時間、放電の終止電圧2.0Vの条件で充放電サイクルを行った。このとき発生したリチウムデンドライトによる内部短絡が原因と推定される充電不良(充電電圧の異常変動)の発生状況と5サイクル目の放電容量を表1に示した。又、電池A2及びA5の充放電特性を図7~8に示した。尚、充放電サイクルは放電からスタートした。

【0044】表1及び図7~8から明らかな様に、 $\text{Li}/\text{Si}$ 比が4.0より大きい電池A3、A4及びA5では、デンドライト生成による内部短絡が原因の充電不良が発生し、充放電効率が低いのに対し、 $\text{Li}/\text{Si}$ 比が4.0以下の本発明の電池A1及びA2では充電不良が発生しておらず、充放電効率が高く、充放電特性が優れている。

【0045】

【表1】

電池	$\text{Li}/\text{Si}$	放電容量 (mAh)	充電不良 発生率
A1	3.6	22.3	0
A2	4.0	25.5	0
A3	4.26	26.0	微小
A4	4.5	25.3	小
A5	5.2	23.2	中

【0046】(実施例3)本実施例は、正極活物質として二酸化マンガン $\text{MnO}_2$ を用いた場合である。実施例2の正極15、負極13及び電解液の代わりに下記のようにして作製した正極、負極及び電解液を用いた。又、電池の大きさは外径6.8mm、厚さ2.1mmであった。その他は、実施例2と同様にして同様な電池を作製した。

【0047】正極は次の様にして作製した。電解二酸化

マンガン $\text{MnO}_2$ を大気中 $400^\circ\text{C}$ で6時間熱処理して得られた $\gamma$ ・ $\beta$ - $\text{MnO}_2$ を活物質として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂及びフッ素樹脂等を重量比80:15:5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径4.05mm厚さ0.69~0.87mmのペレットに加圧成形した後、 $150^\circ\text{C}$ で10時間減圧加熱乾燥したものを正極とした。

【0048】負極は、実施例2と同じ合剤を $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径4.05mm厚さ0.24~0.40mmのペレットに加圧成形したものをを用いた。又、実施例2と同様にして所定厚みのリチウムフォイルを直径4mmに打ち抜いたものを圧着し、リチウム-負極ペレット積層電極とした。

【0049】電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1mol/l溶解したものをを用いた。本実施例においても実施例2と同様、負極に積層したリチウムと負極活物質中のSiのモル比 $\text{Li}/\text{Si}$ がそれぞれ4.0及び6.0である2種類の電池B1及びB2を作製した。又、放電によって負極から放出され正極に含有される最大リチウム量と正極中のマンガンのモル比 $\text{Li}/\text{Mn}$ は約1(0.91~0.99)となる様に負極合剤量、積層したリチウム量及び正極合剤量を調整したこの様にして作製された電池について0.1mAの定電流で、充電の終止電圧3.3V、放電の終止電圧0Vの条件で充放電サイクルを行った。このときの充放電特性を図9及び10に示した。

【0050】図9及び10から明らかな様に、 $\text{Li}/\text{Si}$ 比が4.0より大きい電池B2では、内部短絡による充電不良が発生しており、又2サイクル目以降の放電容量の低下が著しい。これに対し、 $\text{Li}/\text{Si}$ 比が4.0以下の本発明の電池B1では内部短絡が発生せず、放電容量の低下がより小さく、充放電特性が優れている。

【0051】(実施例4)本実施例は、正極活物質として予めリチウムを含有する遷移金属酸化物を用いた場合である。実施例2の負極13、正極15及び電解液の代わりに下記のようにして作製した負極、正極及び電解液を用いた以外は、実施例2と同様にして同様な電池を作製した。

【0052】負極は次の様にして作製した。実施例2と同じ負極合剤を用いて、 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径15mm、厚さ0.11~0.20mmのペレットに加圧成形して負極ペレットを得た。この負極ペレットを実施例2と同様に炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤から成る負極集電体に依り負極ケースに接着し、 $200^\circ\text{C}$ で10時間減圧加熱乾燥した後、この負極ペレットの上に所定厚みのリチウムフォイルを直径12~14mmに打ち抜いたものを圧着した。この様にして得られたリチウム-負極ペレット積層電極を負極として用いた。

【0053】正極は次の様にして作製した。水酸化リチウム $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と炭酸コバルト $\text{CoCO}_3$ と酸化ホウ素 $\text{B}_2\text{O}_3$ を $\text{Li}:\text{Co}:\text{B}$ のモル比が1:0.9:0.1となる様に秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中 $850^\circ\text{C}$ の温度で12時間加熱焼成し、冷却後、粒径 $44\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒した。この焼成、粉碎整粒を2回繰り返して本発明に依る正極活物質 $\text{LiCo}_0.9\text{B}_0.1\text{O}_2$ を合成した。

【0054】この生成物を正極活物質とし、これに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてフッ素樹脂及び架橋型アクリル酸樹脂等を重量比80:15:5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径16.2mm厚さ0.51~0.70mmのペレットに加圧成形した後、 $100^\circ\text{C}$ で10時間減圧加熱乾燥したものを正極とした。

【0055】電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム $\text{LiPF}_6$ を1mol/l溶解したものをを用いた。本実施例では、負極に積層するリチウムと負極活物質中のSiのモル比 $x_a$ 、正極の放出可能リチウム量(正極活物質1mol当たり0.5molのリチウム)と負極活物質中のSiのモル比 $x_c$ 及び $x_a+x_c$ がそれぞれ表2の値に成る様に、負極に積層するリチウム量及び正極合剤量を調整した11種類の電池を作製した。

【0056】この様にして作製された電池を、室温で1週間放置エージングした後、下記の充放電試験を行った。このエージングによって、負極のリチウム-負極ペレット積層電極は電池内で非水電解液に触れることにより一種の局部電池を形成し、積層されたリチウムフォイルは自己放電し、負極のSiO中に吸蔵されリチウムを含有するケイ素の酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}$ を生成した。

【0057】これらの電池を1mAの定電流で、充電の終止電圧4.2Vもしくは充電終止時間50時間、放電の終止電圧2.0Vの条件で充放電サイクルを行った。このとき発生したリチウムデンドライトによる内部短絡が原因と推定される充電不良(充電電圧の異常変動)の発生状況を表2に示した。又、電池C6及びC7の充放電特性を図11~12に示した。尚、充放電サイクルは充電から開始した。

【0058】表2及び図11~12から明らかな様に、充電時に負極の $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ 中の総リチウム量 $x$ が4.0より大きくなる電池C2、C4、C7、C10及びC11では、デンドライト生成による内部短絡が原因の充電不良が発生し、充放電効率が低いのにに対し、 $x$ が4.0以下の本発明の電池C1、C3、C5、C6、C8及びC9では充電不良が発生しておらず、充放電効率が高く、充放電特性が優れている。

【0059】

【表2】

電 池	積層Li/Si x <sub>a</sub>	正極Li/Si x <sub>b</sub>	純Li量x (x <sub>a</sub> +x <sub>b</sub> )	充電不良 発生率
C 1	0	4.0	4.0	0
C 2	0	5.9	5.9	大
C 3	0.5	3.4	3.90	0
C 4	0.5	3.75	4.25	小
C 5	1.5	2.1	3.6	0
C 6	1.5	2.5	4.0	0
C 7	1.5	3.0	4.5	小～中
C 8	2.0	1.5	3.5	0
C 9	2.0	2.0	4.0	0
C 10	2.0	2.5	4.5	中
C 11	2.0	3.9	5.9	大

【0060】(実施例5) 本実施例は、実施例4の正極活物質及び電解液の代わりに、下記の正極活物質及び電解液を用いた場合である。正極活物質と電解液以外は全て実施例4と同様にして同様な電池を作製した。

【0061】本実施例の正極活物質を次の様にして作製した。水酸化リチウム $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と炭酸コバルト $\text{CoCO}_3$ と二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ を $\text{Li}:\text{Co}:\text{Si}$ のモル比が1:0.9:0.1となる様に秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中850℃の温度で12時間加熱焼成し、冷却後、粒径44 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒した。この焼成、粉碎整粒を2回繰り返して $\text{LiCo}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{2.05}$ の近似組成を有する複合酸化物を得た。これを本実施例の正極活物質として用いた。

【0062】電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル/l溶解したものをを用いた。この様にして得られた電池についても、実施例4と同様に1mAの定電流で充電の終止電圧4.2V、放電の終止電圧2.0Vの条件で充放電サイクル試験を行ったところ、充放電容量が15～25%増加し、充電不良の発生率が減少したが、負極中の $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ の総リチウム量xが4.0より大きい場合には、やはりデンドライト生成による充電不良が発生した。

【0063】(実施例6) 本実施例は、正極活物質としてリチウム含有マンガン酸化物を用いた場合である。実施例3の正極及び電解液の代わりに下記のようにして作製した正極及び電解液を用いた。その他は、実施例3と同様にして同様な電池を作製した。

【0064】正極は次の様にして作製した。電解二酸化マンガン $\text{MnO}_2$ と水酸化リチウム及び硝酸リチウムを

20  $\text{Mn}:\text{Li}$ のモル比が1:0.3となる様に混合した後、この混合物を大気中400℃で6時間熱処理して得られた生成物を活物質(d1と略記)として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂及びフッ素樹脂等を重量比87:10:3の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径4.05mm厚さ0.83mmのペレットに加圧成形した後、150℃で10時間減圧加熱乾燥したものを正極とした。

30 【0065】電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:2混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル/l溶解したものをを用いた。又、負極に積層したリチウムと負極活物質中のSiのモル比 $\text{Li}/\text{Si}$ は3.1、放電によって正極に含有される最大リチウム量と予め含有されたリチウム量の総和と正極中のマンガンのモル比 $\text{Li}/\text{Mn}$ は0.73となる様に負極合剤量、積層したリチウム量及び正極合剤量を調整した。

【0066】この様にして電池D1を作製した。又、比較のため電解二酸化マンガン大気中400℃で6時間熱処理して得られた $\gamma\cdot\beta\text{-MnO}_2$ を正極活物質(d2)として用いた他はD1と同様にして同様な電池D2を作製した。この様にして作製された電池について0.1mAの定電流で、充電の終止電圧3.3V、放電の終止電圧2Vの条件で充放電サイクルを行った。このときの2サイクル目と100サイクル目の放電容量を表3に示した。

【0067】

【表3】

電池	放電容量 (mAh)	
	291mAh	1009mAh
D 1	2.17	1.81
D 2	1.27	0.55

【0068】表3から明らかな様に、正極活物質としてリチウム含有マンガン酸化物を用いた電池D1は、予めリチウムを含有しない $MnO_2$ を用いた電池D2に比べ充放電容量が大きく且つ充放電の繰返しによる放電容量の低下が小さく、充放電特性が優れている。

【0069】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明は、非水電解質二次電池の負極活物質として組成式が $Li_x SiO_y$ で示され、リチウム含有量 $x$ と酸素量 $y$ がそれぞれ $1.5 \leq x \leq 4$ 、及び $0 < y < 2$ となる様に規制されたリチウム含有ケイ素酸化物を用いたものであり、高電圧・高エネルギー密度で且つ分極が小さく、大電流での充放電特性が優れた二次電池を得ることが出来る。又、充放電効率が高く、デンドライト生成による内部短絡等の不良の発生が無く、極めて安定でサイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

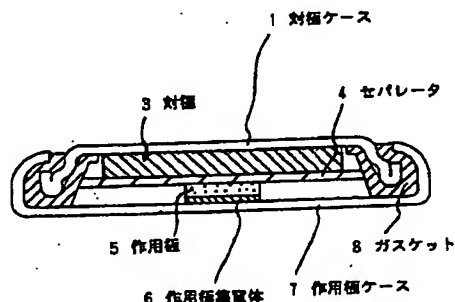
【図1】負極活物質の性能評価に用いたテストセルの構造の一例を示した説明図である。

【図2】本発明による負極活物質の1サイクル目の充放電特性を示した説明図である。

【図3】本発明による負極活物質の充放電サイクル特性を示した説明図である。

【図4】本発明による負極活物質の間欠充電特性を示した説明図である。

【図1】



【図5】本発明による負極活物質の間欠放電特性を示した説明図である。

【図6】本発明において実施した電池の構造の一例を示した説明図である。

【図7】正極に五酸化バナジウムを用い、負極のリチウムとSiのモル比 $Li/Si \leq 4$ である本発明による電池の充放電特性を示した説明図である。

【図8】正極に五酸化バナジウムを用い、負極のリチウムとSiのモル比 $Li/Si > 4$ である電池の充放電特性を示した説明図である。

【図9】正極に二酸化マンガンをを用い、負極のリチウムとSiのモル比 $Li/Si \leq 4$ である本発明による電池の充放電特性を示した説明図である。

【図10】正極に二酸化マンガンをを用い、負極のリチウムとSiのモル比 $Li/Si > 4$ である電池の充放電特性を示した説明図である。

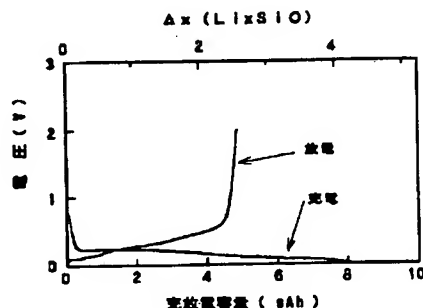
【図11】正極にリチウムを含有する遷移金属酸化物を用い、負極の総リチウム量 $Li/Si \leq 4$ である本発明による電池の充放電特性を示した説明図である。

【図12】正極にリチウムを含有する遷移金属酸化物を用い、負極の総リチウム量 $Li/Si > 4$ である電池の充放電特性を示した説明図である。

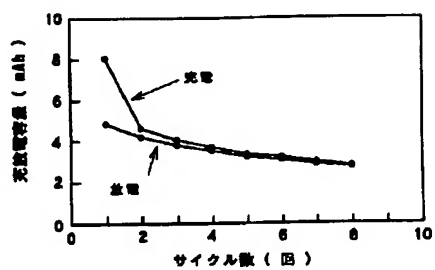
【符号の説明】

- 1 対極ケース
- 2 対極
- 3、13 対極
- 4、14 セパレータ
- 5 作用極
- 6 作用極集電体
- 7 作用極ケース
- 8、18 ガスケット
- 11 負極ケース
- 12 負極集電体
- 15 正極
- 16 正極集電体
- 17 正極ケース

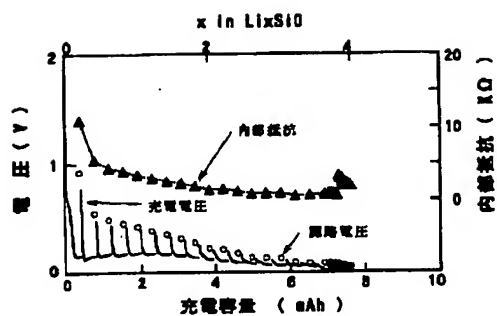
【図2】



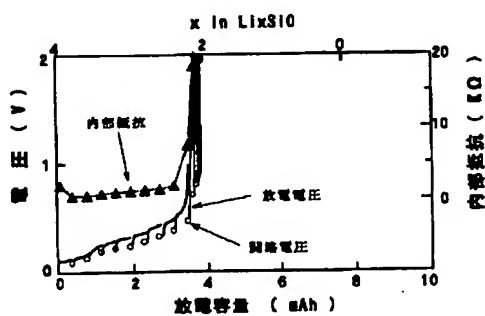
【図3】



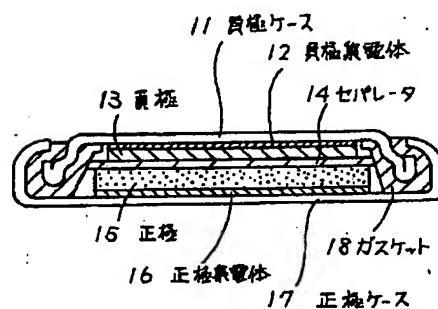
【図4】



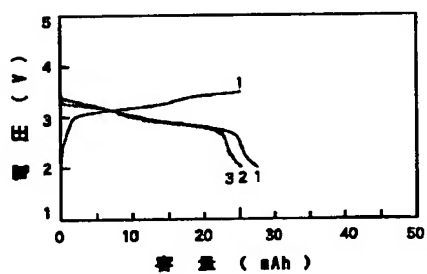
【図5】



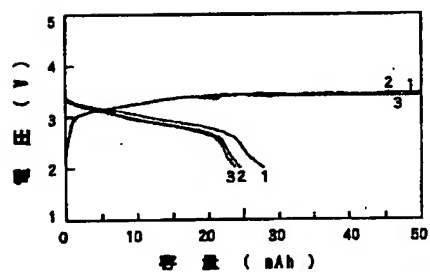
【図6】



【図7】

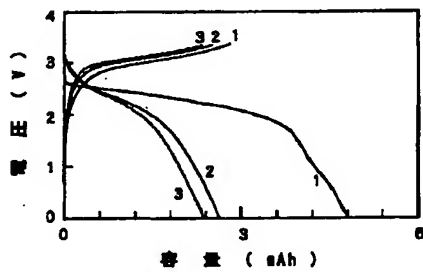


【図8】

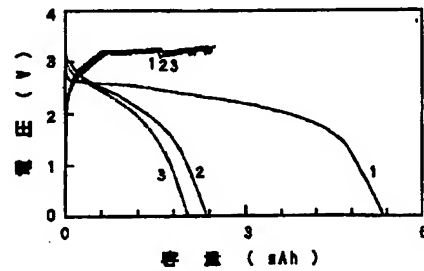




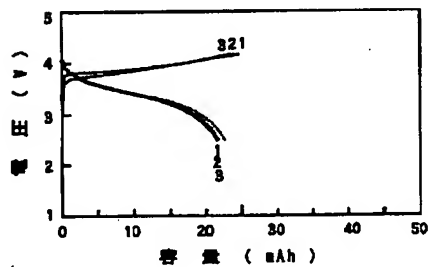
【図9】



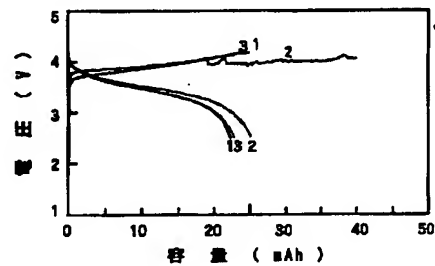
【図10】



【図11】



【図12】



## フロントページの続き

(72)発明者 坂田 明史  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ  
イコー電子工業株式会社内  
(72)発明者 酒井 次夫  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ  
イコー電子工業株式会社内

(72)発明者 石川 英樹  
宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号  
株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ  
内  
(72)発明者 高杉 信一  
宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号  
株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ  
内